

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-272506  
(P2001-272506A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デフォルト* (参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 5/18	2 H 0 2 6
B 3 2 B 5/18		9/00	Λ 2 K 0 0 9
	9/00	C 2 3 C 16/42	4 F 1 0 0
C 2 3 C 16/42		16/56	4 K 0 3 0
	16/56	C 0 3 F 7/004	5 0 6 5 F 0 4 6
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-88609(P2000-88609)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000.3.24)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 内田 恭敬

東京都八王子市散田町1-16-21パームス

西八王子502

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

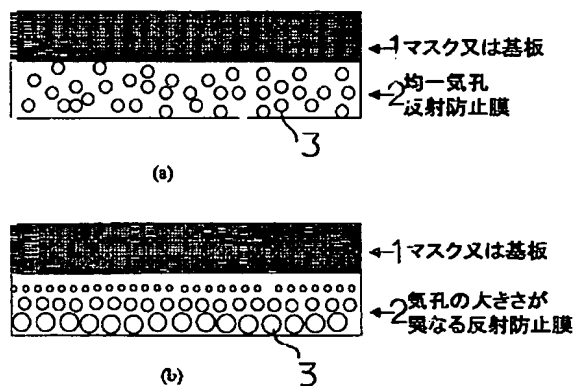
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気孔を有する反射防止膜とその製法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 紫外から可視光領域でも効率よく反射を防止するために、この波長領域で1.25程度の屈折率をもつ理想的な材料の開発。

【解決手段】 シリカ膜中に含まれる気孔の濃度によって屈折率を制御した反射防止膜。CVD法を用いて低温でアルキル基を含む膜を気相で堆積する方法、スピニング法を用いてアルキル基を含むシリカ膜を液相で堆積する方法などで形成した膜からその後の熱処理によりアルキル基を脱離して10nm未満の大きさの微細な気孔を生じさせる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に形成されたシリカ膜に含まれるアルキル基成分の脱離により生じた気孔を有することを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 気孔の含有割合によって屈折率を制御したことを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

【請求項3】 膜の表面から深さ方向に気孔の大きさを变化させたことを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

【請求項4】 CVD法を用いてアルキル基を含むシリカ膜を堆積して、その後の熱処理により膜中からアルキル基を脱離して微細な気孔を生じさせることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜の製法。

【請求項5】 スピンコート法を用いてアルキル基を含むシリカ膜を堆積して、その後の熱処理により膜中からアルキル基を脱離して微細な気孔を生じさせることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜トランジスタや単結晶薄膜シリコン太陽電池を作製するためのレーザアニール時やフォトリソ工程において用いられる反射防止膜、太陽電池やレンズでの多重干渉を防止するため用いられる反射防止膜などの基体上に形成された反射防止膜およびその製法に関する。

【0002】

【従来技術】車両用のフロントガラス、建築用・建築用ガラス、表示パネル、ディスプレイなどの表示部材、レンズ、眼鏡などの光学部品、太陽電池パネルなど種々の製品に高い光透過性と低反射性能を有する膜、すなわち反射防止膜が広範に使用されている。また、薄膜トランジスタや単結晶薄膜シリコン太陽電池を作製するためのレーザアニール時やフォトリソ工程においても反射防止膜が使用される。

【0003】 $MgF_2$  は、低屈折率材料（屈折率1.22）として知られており、これを多孔質構造にしたものがある（特開平7-150356号公報）。また、多孔質の $MgF_2$  膜は、防曇性被膜としても知られる（特開平11-77876号公報）。また、 $SiO_2$  は、屈折率の小さい材料（屈折率1.44~1.47）であり反射防止膜として用いられる。基体をケイ酸ガラスとして表面を酸処理や電気化学的エッチング処理すれば、多孔質構造の $SiO_2$  からなる反射防止膜が得られる（特開平7-300346号公報、特表平10-508113号公報）。

【0004】また、ゲル法などで形成した塗装層に多孔性 $SiO_2$  などの無機微粒子を包含させて熱処理や光照射などを用いてネットワークの空隙に微細孔を形成する方法も種々知られている（特開平6-345487号公報、特開平7-48117号公報、特開平7-4852

7号公報、特開平10-130537号公報、特開平10-133002号公報、特表平10-510860号公報、特開平11-281802号公報）。無機微粒子とビヒクル成分を基板上に塗布後、活性化ガス処理を施すことで微小空孔と微粒子状無機物より構成される低反射膜を得る方法も知られている（特開昭61-93402号公報）。

【0005】透明材料中に空孔を分散させた反射防止膜（特開平6-3501号公報）、吸水性膜、多孔質膜、非晶質弗素樹脂膜の3層からなる反射防止膜（特開平10-311902号公報）、含弗素ポリマー層にマイクロボイドを有する多孔質光学材料（特開平10-282305号公報）など膜の中に微小空孔を分散させる方法も知られている。特開平9-314715号公報には、平均粒径0.01~0.20 $\mu m$ の高分子重合体微粒子を含む処理剤をコーティングした後加熱処理して平均径10~150nmの空孔を有する反射防止膜が開示されている。

【0006】レーザ耐力の高い反射防止膜の製法としては、 $SiO_2$  と $NaF$  とからなる混合膜を蒸着して $NaF$  を溶解して $SiO_2$  からなる多孔性薄膜を形成する方法が知られている（特開昭61-170702号公報、特開平6-167601号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】レーザアニールや露光などの加工技術及び太陽電池やレンズなどでは反射による光の多重干渉が大きな問題になる。このときの反射防止膜の屈折率は空気の屈折率1とガラスの1.5程度の平方根をとった1.2から1.25程度の値が最も理想的な値となる。そこで、紫外から可視光領域でも効率よく反射を防止するための材料として、この波長領域で1.25程度の屈折率をもつ理想的な材料が求められている。

【0008】しかしながら、このような理想的な物質は存在しないので、従来1.38程度の屈折率を有する $MgF_2$  をコーティング材料として用いている。 $MgF_2$  などの物質を屈折率からその物質中の波長を求め、波長の1/4の膜厚を持つ薄膜を反射防止膜として基体表面にコーティングしてもこの問題は解消できるが、基板表面に反射防止膜を作製した場合、レーザアニールや露光などの加工技術ではレーザ照射後にこの膜を剥離する必要がありプロセスを増やすことになり作製コストをあげることになり有効ではない。

【0009】大粒径シリコン薄膜を作製するために光の位相差を利用したマスクを用いることはすでに論文などで報告されている。この方法では、基板とマスクを密着または極めて狭い幅で配置してレーザを照射する必要がある。しかしながら、基板やマスクの反りなどの問題や基板とマスクのスペースを調整する装置の精度などの問題からレーザ光の干渉を生じ、目的とするエネルギー分

布を得ることは難しい。また、レーザのエネルギーによる発熱のため反射防止膜の組成変化という劣化も生じる。そのため、耐レーザ性の膜であって、レーザ照射後も剥離する必要のない優れた物性を有する反射防止膜が求められている。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】反射防止膜は光を透過させるためには、光を乱反射させないような微細な穴が必要である。この微細な穴を形成する方法として、本質的に熱的に安定であると考えられる多孔質シリカ膜が適する。本発明者は、アルキル基を含むシリカ膜を基体に堆積し、アルキル基成分を気化させて光を散乱することのない微細な気孔を膜中に形成した多孔質シリカ膜を用いることによって上記の課題を解決できることを見出した。

【0011】すなわち、本発明は、基体上に形成されたシリカ膜中に含まれるアルキル基成分の脱離により生じた気孔を有することを特徴とする反射防止膜である。また、本発明は、気孔の含有割合によって屈折率を制御したことを特徴とする上記の反射防止膜である。また、本発明は、膜の表面から深さ方向に気孔の大きさを变化させたことを特徴とする上記の反射防止膜である。さらに、本発明は、CVD法を用いてアルキル基を含むシリカ膜を堆積して、その後の熱処理により膜中からアルキル基を脱離して微細な気孔を生じさせることを特徴とする上記の反射防止膜の製法である。また、本発明は、スピンコート法を用いてアルキル基を含むシリカ膜を堆積して、その後の熱処理により膜中からアルキル基を脱離して微細な気孔を生じさせることを特徴とする上記の反射防止膜の製法である。

【0012】シリカ膜の形成法の1つ目としては、CVD法を用いて低温でフェニル基などのアルキル基を含む膜を基体に堆積して、その後の熱処理により膜中からこれらアルキル基を脱離して微細な気孔を生じさせるものである。この方法としては、本発明者が先に発明した基板上に水素を含まないシリコン系絶縁膜を堆積する方法（特開平10-189582号公報）において、反応容器中に水素を含まないシリコン系原料と第3種アミン、アルキル基を含む原料を気体として導入して反応させる方法を用いることが好ましい。

【0013】この方法によれば、アルキル・アミンなどの第3種アミンはダイボールモーメントを有するためにテトラ・イソシアネート・シランおよびビスジメチルアミノジフェニルシランやイソシアネ酸フェニルなどのアルキル基（フェニル基）を含む原料と低温で反応してアルキル基を含むシリカ膜を生じる。アルキルアミン系の原料の強い分極性を利用することによりテトラ・イソシアネート・シランを200℃以下の低温で熱分解でき、気相で堆積した良質のシリカ膜を形成できる。

【0014】このシリカ膜にはアルキル基であるフェニ

ル基が50%程度まで含有されるようにすることができ、シリカ膜を300℃以上で加熱するとフェニル基は気化しシリカ膜から脱離する。これにより10nm未満の微細な気孔がシリカ膜中に形成される。気孔の容積は0.1~50%程度にすることができる。

【0015】また、この方法では、成膜中にテトラ・イソシアネート・シランとトリメチルアミンとイソシアネ酸フェニルなどのフェニル基を含むガスの流量を変えることで膜中の気孔率を変化させることができる。これにより、屈折率の値を広い範囲で制御できるので広範囲の波長領域に亘る反射防止膜を実現できる。

【0016】CVD法では、ガスの流れを制御することで基板上に均一な膜を容易に形成できるのでマスク上や基板であっても容易に形成できる。また、液体を使わずにガスで成膜するので熱処理時に問題となる膜の収縮がなく、ガスなのでUSLIなどの表面に存在する微細凹凸をうまく埋め込むことができ、また、反射膜として用いた後にそのまま膜を用いても膜中にOHが残留しないのでUSLIに用いても安定性に優れる。また、基本的にシリコンベースの膜なので、 $MgF_2$ に比べて硬く耐摩耗性や耐薬品性に優れる。珪酸ガラスを酸処理して形成した膜のようにシリコンUSLIプロセスでは汚染物質として問題になるナトリウムやカリウムは膜中に含まれない。

【0017】2つ目の方法は、液体のシリカ膜すなわちスピンオンガラス（SOG）と呼ばれる方法である。スピンコートして成膜する時に、SOG中に含まれるヨウ素の量とシンナーの量を制御することで膜中の気孔の量を制御できる。ヨウ素とSOGを加えた体積とシンナーの体積の比を40%：60%と一定にして、ヨウ素のSOG（例えば、東京応化学社製のOCD-T10）に対する重量比を15%から25%まで変えることで屈折率を1.32から1.1まで変化させることができる。

【0018】この場合に、ヨウ素とSOGの比を変えて屈折率が異なる膜を重ねることで1つ目の方法のように広範囲にわたる反射防止膜を実現できる。この方法でも、SOGの粘度やスピンコーティング時の回転速度を制御することで均一な薄膜を容易に形成できる。

【0019】この方法を用いてアルキル基を含むシリカ膜を堆積して、その後の熱処理により膜中からこれらアルキル基を脱離して微細な気孔を生じさせる。これにより膜の屈折率を変化させることができる。

【0020】図1は、本発明の反射防止膜の構造を原理的に示す概略断面図である。図1(a)は、マスク又は基板1に均一の大きさの気孔3を有する均一気孔反射防止膜2を上記方法により作製したものである。図1(b)は、深さ方向に気孔3の大きさを变化させて気孔の大きさが異なる反射防止膜2を形成したものである。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】図2は、本発明の反射防止膜を製

造する方法の説明図である。図2において、反応室（反応容器）1に、第三種アミンを供給管（A）2から供給し、水素を含まないシリコン原料とフェニル基を含む原料を供給管（B）3から供給し、反応させて反応室1及び基板5表面で、反応生成物7を生成させて、シリカ膜6を基板5に堆積する。残余の反応原料ガスは排気管4から排気する。

【0022】第三種アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジメチルモノエチルアミン、モノメチルジエチルアミン、トリエチルアミン、などのトリアルキルアミン、またはトリフルオロメチルアミン、トリフルオロエチルアミンなどのトリアルキルアミンの水素をハロゲンで置換したものを用いることができる。

【0023】供給管B3からは、シアネート基を有する原料とフェニル基またはフェニル基とシアネート基を同時に含むシリコン系原料、またはフェニル基とシアネート基を有する原料とシアネート基を有するシリコン原料を供給する。例えば、テトライソシアネートとビスジメチルアミノジフェニルシラン、フェニルトリイソシアネート、フェニレンジイソシアネートを供給する。

【0024】図2に示す構成において、フェニル基とシアネート基を同時に有する原料、またはフェニル基を含む原料とシアネート基を含む原料の混合物であるシリコ

ン系原料を使用して、ガスにより直接、またはその蒸気をキャリアガスを使用して反応室に導入する。供給管（A）2から供給された第三種アミンと供給管（B）3から供給されたシリコン原料とが反応室1において反応し、反応生成物7が低温形成される。供給管（A）2及び（B）3から供給されるガス流量を制御することで膜厚方向の気孔を制御できる。

【0025】成膜したあとシリカ膜を真空で300℃以上で加熱処理することによってフェニル基は酸化しシリカ膜から脱離する。これにより10nm未満の微細な気孔がシリカ膜中に形成される。

【0026】図3は、SOGをスピコートするときに一層及び多層構造にして気孔を膜中に形成する方法を示す。多層構造では重ね塗りすることで気孔率を深さ方向に亘って制御することができる。

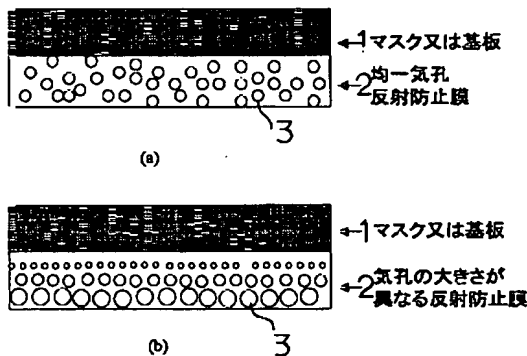
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の反射防止膜の構造を原理的に示す概略断面図である。

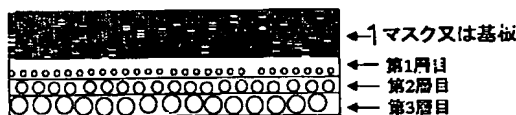
【図2】図2は、本発明の反射防止膜をCVD法で製造する方法の説明図である。

【図3】図3は、本発明の反射防止膜をスピコート法で製造する方法の説明図である。

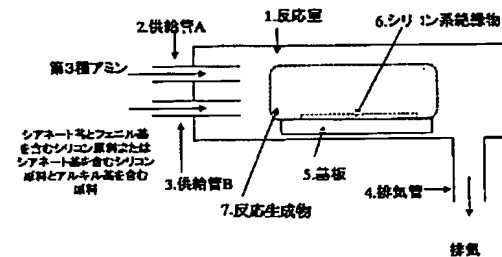
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 6	G 0 3 F 7/11	5 0 3
	7/11	G 0 2 B 1/10	A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4

Fターム(参考) 2H025 DA34  
 2K009 AA02 AA12 CC42 DD02 DD12  
 4F100 AA20B AT00A BA02 BA10A  
 BA10B DC11B DJ00B EH662  
 EJ022 EJ422 GB41 JN06  
 JN18  
 4K030 AA11 AA13 BA29 BA44 CA04  
 CA12 DA09 FA10  
 5F046 PA03 PA12

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-272506

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

G02B 1/11  
B32B 5/18  
B32B 9/00  
C23C 16/42  
C23C 16/56  
G03F 7/004  
G03F 7/11  
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-088609

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 24.03.2000

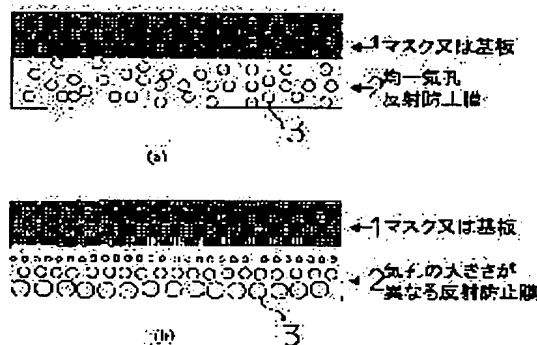
(72)Inventor : UCHIDA TADATAKA

(54) ANTIREFLECTION FILM HAVING PORE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ideal material having a refractive index of about 1.25 in the region from UV to visible light so as to efficiently reduce reflection even in the wavelength region.

SOLUTION: The refractive index of a silica film is controlled in accordance with the density of pores contained in the silica film to obtain the objective antireflection film. A film is formed by a method for depositing a film containing alkyl groups in a vapor phase by a CVD method at a low temperature or a method for depositing a silica film containing alkyl groups in a liquid phase by a spin coating method and then the alkyl groups are released from the formed film by heat treatment to generate micropores of <10 nm size.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-18657

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The antireflection film characterized by having the pore produced by desorption of the alkyl group component contained in the silica film formed on the base.

[Claim 2] The antireflection film according to claim 1 characterized by controlling a refractive index by the content rate of pore.

[Claim 3] The antireflection film according to claim 1 characterized by changing the magnitude of pore in the depth direction from a membranous front face.

[Claim 4] The process of the antireflection film according to claim 1 characterized by depositing the silica film which contains an alkyl group using a CVD method, being desorbed from the alkyl group out of the film by subsequent heat treatment, and producing detailed pore.

[Claim 5] The process of the antireflection film according to claim 1 characterized by depositing the silica film which contains an alkyl group using a spin coat method, being desorbed from the alkyl group out of the film by subsequent heat treatment, and producing detailed pore.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the antireflection film formed on bases, such as an antireflection film used in order to prevent multiplex interference with the antireflection film and solar battery which are used in the time of laser annealing for producing a thin film transistor and a single crystal thin film silicon solar cell, or a photoresist process, or a lens, and its process.

[0002]

[Description of the Prior Art] The film which has high light transmission nature and the low reflective engine performance, i.e., an antireflection film, is extensively used for various products, such as optics, such as display material, such as a windshield for cars, structural and \*\*\*\*\* glass, a display panel, and a display, a lens, and glasses, and a solar panel. Moreover, an antireflection film is used also in the time of laser annealing for producing a thin film transistor and a single crystal thin film silicon solar cell, or a photoresist process.

[0003] MgF<sub>2</sub> It is known as a low refractive-index ingredient (refractive index 1.22), and there are some which made this porous structure (JP,7-150356,A). Moreover, MgF<sub>2</sub> of porosity The film is known also as a fog resistance coat (JP,11-77876,A). Moreover, SiO<sub>2</sub> It is an ingredient with a small refractive index (refractive indexes 1.44-1.47), and is used as an antireflection film. By using a base as silicic-acid glass, in a front face, if electrochemical etching processing is carried out, acid treatment and the antireflection film which consists of SiO<sub>2</sub> of porous structure will be obtained (JP,7-300346,A, Patent Publication Heisei No. 508113 [ ten to ] official report).

[0004] moreover, the paint layer formed by the gel method etc. -- porosity -- SiO<sub>2</sub> etc. -- various the approaches of making include a non-subtlety particle and forming micropore in a network gap using heat treatment, an optical exposure, etc. are also learned (JP,6-345487,A, JP,7-48117,A, JP,7-48527,A, JP,10-130537,A, JP,10-133002,A, the Patent Publication Heisei No. 510860 [ ten to ] official report, JP,11-281802,A). The method of obtaining the low reflective film which consists of performing activation gassing from a minute hole and a particle-like inorganic substance is also learned after applying a non-subtlety particle and a vehicle component on a substrate (JP,61-93402,A).

[0005] The method of distributing a minute hole in film, such as an antireflection film (JP,10-311902,A) which consists of three layers of the antireflection film (JP,6-3501,A) which distributed the hole in the transparent material, the absorptivity film, porous membrane, and the amorphous fluororesin film, and a porosity optical material (JP,10-282305,A) which has a micro void in a fluorine-containing polymer layer, is also learned. The antireflection film which coated JP,9-314715,A with the processing agent containing the giant-molecule polymer particle of 0.01-0.20 micrometers of mean diameters and which carries out afterbaking processing and has a hole with a pitch diameter of 10-150nm is indicated.

[0006] as the process of the high antireflection film of laser proof stress -- SiO<sub>2</sub> the mixed film which consists of NaF -- vapor-depositing -- NaF -- dissolving -- SiO<sub>2</sub> from -- the approach of forming the becoming porous thin film is learned (JP,61-170702,A, JP,6-167601,A).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] With a processing technique and solar batteries, such as laser annealing and exposure, or a lens, multiplex interference of the light by echo becomes a big problem. The refractive index of the antireflection film at this time serves as a value with about 1.2 to 1.25 that took about 1.5 square root of the refractive index 1 of air, and glass most ideal value. Then, the ideal ingredient which has about 1.25 refractive index in this wavelength field is called for as an ingredient for preventing an echo efficiently also in a light field from ultraviolet.



[0008] However, such ideal matter is MgF<sub>2</sub> which has about 1.38 refractive index conventionally since it does not exist. It uses as a coating ingredient. MgF<sub>2</sub> etc. -- even if it asks the matter for the wavelength in that matter from a refractive index and coats a base front face by using a thin film with one fourth of the thickness of wavelength as the antireflection film, after laser radiation, it needs to exfoliate this film, will increase a process, and will raise production cost with processing techniques, such as laser annealing and exposure, and this problem is not effective, when the antireflection film is produce on a substrate front face, although it is cancelable.

[0009] In order to produce the diameter silicon thin film of a large drop, using the mask using the phase contrast of light is already reported by the paper etc. It is necessary to arrange a substrate and a mask by adhesion or very narrow width of face, and to irradiate laser by this approach. However, it is difficult to produce interference of a laser beam from the problems of adjusting the tooth space of problems, such as a substrate and curvature of a mask, a substrate, and a mask, such as precision of equipment, and to acquire the target energy distribution. Moreover, degradation called presentation change of an antireflection film is also produced for generation of heat by the energy of laser. Therefore, it is the film of laser-proof nature and the antireflection film which has the outstanding physical properties without the need that after laser radiation exfoliates is called for.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to make light penetrate, a detailed hole which does not carry out scattered reflection of the light is required for an antireflection film. As an approach of forming this detailed hole, the porosity silica film intrinsically considered to be stable thermally is suitable. It found out that the above-mentioned technical problem was solvable by using the porosity silica film in which the detailed pore which this invention person deposits the silica film containing an alkyl group on a base, makes evaporate an alkyl group component, and are not scattered about in light was formed into the film.

[0011] That is, this invention is an antireflection film characterized by having the pore produced by desorption of the alkyl group component contained in the silica film formed on the base. Moreover, this invention is the above-mentioned antireflection film characterized by controlling a refractive index by the content rate of pore. Moreover, this invention is the above-mentioned antireflection film characterized by changing the magnitude of pore in the depth direction from a membranous front face. Furthermore, this invention is the process of the above-mentioned antireflection film characterized by depositing the silica film which contains an alkyl group using a CVD method, being desorbed from the alkyl group out of the film by subsequent heat treatment, and producing detailed pore. Moreover, this invention is the process of the above-mentioned antireflection film characterized by depositing the silica film which contains an alkyl group using a spin coat method, being desorbed from the alkyl group out of the film by subsequent heat treatment, and producing detailed pore.

[0012] The film which contains alkyl group \*\*, such as a phenyl group, at low temperature, using a CVD method as the 1st of the methods of forming the silica film is deposited on a base, it is desorbed from these alkyl groups out of the film by subsequent heat treatment, and detailed pore is produced. It is desirable to use the approach to which this invention person introduces into as a gas the silicon system raw material which does not contain hydrogen in a reaction container, and the raw material containing the 3rd sort amine and an alkyl group, and makes them react as this approach in the approach (JP,10-189582,A) of depositing the silicon system insulator layer which does not contain hydrogen on the substrate invented previously.

[0013] According to this approach, since it has the dipole moment, the 3rd sort amines, such as alkylamine, produce the silica film which reacts at the raw material and low temperature containing alkyl groups (phenyl group), such as a tetrapod isocyanate silane and a bisdimethyl amino diphenyl silane, and a phenyl isocyanate, and contains an alkyl group. The good silica film which could pyrolyze the tetrapod isocyanate silane at low temperature 200 degrees C or less, and was deposited in the gaseous phase can be formed by using the strong polarizability of the raw material of an alkylamine system.

[0014] If the phenyl group which is an alkyl group can contain to about 50% on this silica film and the silica film is heated above 300 degrees C, a phenyl group will be evaporated and will be desorbed from the silica film. Thereby, less than 10nm detailed pore is formed into the silica film. The volume of pore can be made about 0.1 - 50%.

[0015] Moreover, by this approach, the porosity in the film can be changed by changing the flow rate of the gas which contains phenyl groups, such as a tetrapod isocyanate silane, a trimethylamine, and a phenyl isocyanate, during membrane formation. Thereby, since the value of a refractive index is controllable in the large range, the antireflection film covering a wide range wavelength field is realizable.

[0016] In a CVD method, since the uniform film can be easily formed on a substrate by controlling the flow

of gas, even if it is a mask top and a substrate, it can form easily. Moreover, since OH does not remain in the film even if it uses the film as it is after there being no contraction of the film which poses a problem at the time of heat treatment since membranes are formed by gas, without using a liquid, being able to embed well the detailed irregularity which exists in front faces, such as USLI, since it is gas, and using as reflective film, even if it uses for USLI, it excels in stability. Moreover, since it is the film of the silicon base fundamentally, compared with MgF<sub>2</sub>, it excels in abrasion resistance or chemical resistance firmly. In a silicon USLI process, sodium or the potassium which become a problem as pollutants are not contained in the film like the film which carried out acid treatment of the silica glass, and formed it.

[0017] The 2nd approach is approaches called the silica film (SOG) of a liquid, i.e., a spin-on glass. When carrying out a spin coat and forming membranes, the amount of the pore in the film can be controlled by controlling the amount of iodine and the amount of thinner which are contained in SOG. A refractive index can be changed from 1.32 to 1.1 by fixing the ratio of iodine, the volume which added SOG, and the volume of thinner with 40% : 60%, and changing the weight ratio to SOG (for example, Tokyo adaptation OCD-T10 by the study company) of iodine from 15% to 25%.

[0018] In this case, the far-reaching antireflection film like the 1st approach is realizable by piling up the film with which the ratio of iodine and SOG is changed and refractive indexes differ. Also by this approach, a uniform thin film can be easily formed by controlling the viscosity of SOG, and the rotational speed at the time of spin coating.

[0019] The silica film which contains an alkyl group using this approach is deposited, it is desorbed from these alkyl groups out of the film by subsequent heat treatment, and detailed pore is produced. Thereby, a membranous refractive index can be changed.

[0020] Drawing 1 is the outline sectional view showing the structure of the antireflection film of this invention theoretically. Drawing 1 (a) produces the homogeneity pore antireflection film 2 which has the pore 3 of the magnitude of homogeneity in a mask or a substrate 1 by the above-mentioned approach. Drawing 1 (b) forms the antireflection film 2 with which the magnitude of pore 3 is changed in the depth direction, and the magnitude of pore differs.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Drawing 2 is the explanatory view of the approach of manufacturing the antireflection film of this invention. In drawing 2, supply a third-class mail amine to a reaction chamber (reaction container) 1 from a supply pipe (A) 2, supply the silicon raw material which does not contain hydrogen, and the raw material containing a phenyl group from a supply pipe (B) 3, and they are made to react, on a reaction chamber 1 and substrate 5 front face, a resultant 7 is made to generate and the silica film 6 is deposited on a substrate 5. Residual reaction material gas is exhausted from an exhaust pipe 4.

[0022] As the 3rd sort amine, what permuted the hydrogen of alkylamine, such as alkylamine, such as a trimethylamine, a dimethyl monoethyl amine, monomethyl diethylamine, and triethylamine, or trifluoro monomethylamine, and trifluoro ethylamine, with the halogen can be used, for example.

[0023] From a supply pipe B3, the silicon system raw material which contains simultaneously the raw material, phenyl group or phenyl group which has a cyanate radical, and a cyanate radical or the raw material which has a phenyl group and a cyanate radical, and the silicon raw material which has a cyanate radical are supplied. For example, tetra-isocyanate, a bisdimethyl amino diphenyl silane and phenyl tri-isocyanate, and phenylene diisocyanate are supplied.

[0024] In the configuration shown in drawing 2, the silicon system raw material which is the mixture of the raw material which has a phenyl group and a cyanate radical simultaneously or the raw material containing a phenyl group, and the raw material containing a cyanate radical is used, and direct or its steam is introduced into a reaction chamber by gas using carrier gas. a supply pipe -- (-- A --) -- two -- from -- supplying -- having had -- the -- three -- a sort -- an amine -- a supply pipe -- (-- B --) -- three -- from -- supplying -- having had -- silicon -- a raw material -- a reaction chamber -- one -- setting -- reacting -- a resultant -- seven -- low temperature -- formation -- carrying out -- having. The pore of the direction of thickness is controllable by controlling the quantity of gas flow supplied from a supply pipe (A) 2 and 3.

[0025] After forming membranes, by heat-treating the silica film above 300 degrees C under vacuum, a phenyl group is evaporated and is desorbed from the silica film. Thereby, less than 10nm detailed pore is formed into the silica film.

[0026] Drawing 3 shows how to reach further, make it multilayer structure and form pore into the film, when carrying out the spin coat of the SOG. Porosity is controllable by multilayer structure giving two coats covering the depth direction.

---

[Translation done.]

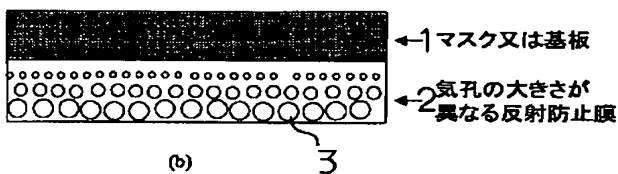
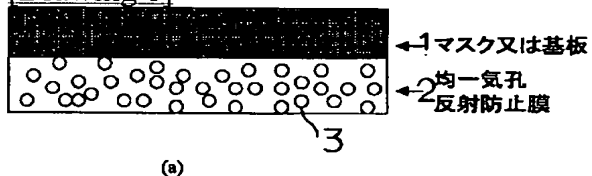
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

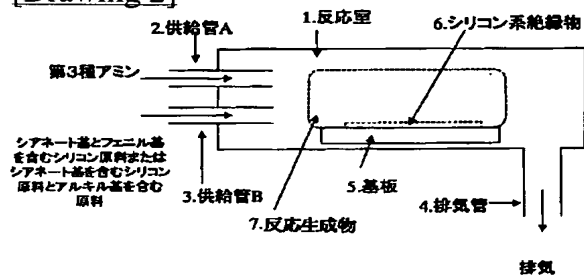
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

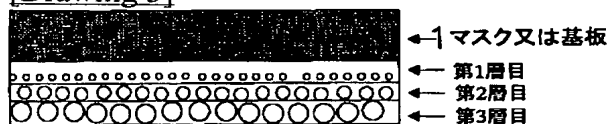
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]